

## スラグ流式流通管型反応器を用いる単分散金属酸化 物微粒子の連続合成に関する研究

著者	久保 正樹
号	2138
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/7411">http://hdl.handle.net/10097/7411</a>

氏 名	久保 正 樹		
授 与 学 位	博士（工学）		
学 位 授 与 年 月 日	平成10年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）化学工学専攻		
学 位 論 文 題 目	スラグ流式流通管型反応器を用いる単分散金属酸化物微粒子の連続合成に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 米本 年邦		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 米本 年邦	東北大学教授 鈴木 陸	
	東北大学教授 新井 邦夫	東北大学教授 今野 幹男	

## 論 文 内 容 要 旨

新規材料の開発は科学技術の発展の基礎となっており、電気、磁気、熱、光などの物理的性質や化学的性質に優れた機能性素材の創生が重要視されている。微粒子は機能性素材の原料として広範に使用されており、高純度、組成が均一、球形かつ粒径の揃ったものが必要とされているが、材料の高機能化、微細化およびその性能向上のためには、材料の性能だけではなく原料である微粒子自身の性質を向上させることが望まれる。

液相において化学反応を利用して微粒子を合成する液相沈殿法は、高純度で球形である微粒子を合成する方法として注目されており、反応条件の選定によって粒径の均一な、すなわち単分散性の高い微粒子の合成が可能になると期待されている。このため、液相沈殿法に関して、粒径および単分散性の制御を目指し広範に研究されているが、操作因子の数が多く最適な操作条件が確立されておらず、合成される微粒子は通常サブミクロンオーダーあるいはそれ以下である、という問題がある。また、従来の研究は大半が回分反応器を用いた実験的なものであるが、回分操作は一般に生産効率が低くコストが高いという問題がある。その一方で、連続プロセスに関する研究は僅少である。これらの問題点のため、液相沈殿法による微粒子合成は、本格的に工業化に至った例は少ないのが現状である。

本研究では、単分散微粒子の連続的な合成を可能とするプロセスの開発、操作条件と生成微粒子性状との関係を定量的に評価するための微粒子生長機構に関する数学モデルの構築、さらに、1回の粒子成長反応では合成できない粒径の単分散微粒子を連続的に合成するプロセスの構築、を目的とする。

### 第1章 緒 論

金属酸化物微粒子の合成においては、粒径の揃った、すなわち単分散性の高い微粒子を得ることが重要である。本章では、液相における金属酸化物微粒子の合成法を分類し、その特徴を述べた。また、粒径の単分散性の指標である幾何標準偏差を定義し、単分散性を向上させる方法について説明した。そして、液相沈殿法の問題点を指摘し、本研究の目的を述べた。

### 第2章 スラグ流式流通管型反応器を備えた新規な微粒子連続合成プロセス

従来の微粒子連続合成装置では、反応器内の滞留時間分布のため、微粒子の成長時間に差が生じ、同反応

条件の回分式で得られる微粒子のものより生成微粒子の単分散性が悪いという問題点がある。本章では、微粒子の反応器内滞留時間分布を狭くする連続プロセスを構築し、チタニウムエトキシドの加水分解を利用する酸化チタン微粒子の合成反応を対象として、単分散微粒子の連続合成を試みた。このプロセスは、チタニウムエトキシドと水のエタノール溶液を混合させて反応開始とするための充填層混合器と、混合器から流出した微粒子を熟成成長させるための長いテフロン管から構成される。本プロセスの特徴は、熟成管の入口付近に乾燥窒素ガスを注入するための流路が設けられている点である。管内に窒素ガスを連続的に注入することによって、流れを小体積に分割する、いわゆるスラグ流を形成させることができる。スラグ流では、管内の液体流れはピストンフローに非常に近い状態になっており、管内滞留時間分布は非常に狭くなっている。個々の液スラグはそれぞれ回分反応器とみなすことができ、スラグ流はあたかも多数の回分反応器が同じ速度で移動している状態と考えることができる。

比較のために、管内の流れを層流連続流れにして実験を行った。生成微粒子の幾何標準偏差を減少させるためには充填層内滞留時間を長くして、反応初期において溶液を十分に混合する必要があることが分かった。この場合に得られる微粒子の幾何標準偏差は回分操作で得られる微粒子のものに比べて大きくなった。さらに、熟成管内の Reynolds 数が大きくなると軸方向混合量が増大して微粒子の滞留時間分布は広くなるため、幾何標準偏差が増加した。これらの結果から、連続プロセスにおいて得られる微粒子の幾何標準偏差を回分操作のそれに近づけるためには、熟成管内の軸方向混合量を減少させる必要があると考えられる。そこで、管内の軸方向混合量を減少させるために、流れをスラグ流とした。スラグ流を用いると、層流連続流れの場合に比べて生成微粒子の幾何標準偏差は著しく小さくなり、その値は同反応条件の回分式で得られる微粒子のものに近い値であった。また、流量が増大しても生成微粒子の幾何標準偏差はほぼ一定であり、より処理量の大きな操作が可能になると期待される。さらに熟成管の直径が 2 mm と 3 mm の場合には微粒子の性状はほぼ同じであった。以上の議論によって、スラグ流を用いるプロセスは単分散微粒子の連続合成に非常に有効であることを明らかにした。

### 第 3 章 酸化チタン微粒子の核発生および成長プロセスに関する数学モデル

アルコキシド法を用いた金属酸化物微粒子の合成に関して、反応条件と生成微粒子の粒径および単分散性との関係を調べるために様々な実験的研究が行われている。しかし、これらの関係に対する定量的な理論は確立されておらず、目的となる粒径および単分散性の微粒子を合成するためには、試行錯誤的な実験を重ねることを余儀なくされている。そこで、定量的な評価を行うためには、微粒子の成長機構に関する数学モデルを構築して成長過程を理論的に表現する必要がある。本章では、アルコキシド法における酸化チタン微粒子の核発生と成長プロセスを表現する数学モデルを構築した。まず、スラグ流式流通管型反応器内では隣接する液スラグ間での液体混合は起こらないと仮定した。核発生は、チタニウムテトラエトキシドの加水分解とアモルファス固体形成の逐次反応を考慮し、生成する固体が一定の大きさの核を形成することで進行すると考えた。粒子の成長は核同士、核と粒子、そして粒子同士の凝集体で進行すると仮定し、その凝集速度を拡張 DLVO 理論に関連付けた。以上のことを考慮して、核の凝集体である粒子の個数密度に対する経時変化を表す個数収支式を立てた。ここで、核を最小構成単位として粒径を考えると、非常に多くの粒径が存在するため、これら全てに対して個数収支式を立てると莫大な数の式が必要になり、計算が困難になる。そこで、決まった数の核に相当する一塊の体積を粒子の構成単位と考え、この体積ごとに個数収支式を立てることで支配方程式の数を減すことによって計算を簡略化した。そして、モデルによる計算値を、種々の初期水濃度条件で得られる平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度、および幾何標準偏差の実験データにフィッティングさせて、反応速度定数および拡張 DLVO 理論に関する定数を推算した。

一塊と考える核の数を2000個とした場合の計算結果は、平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度、および幾何標準偏差の経時変化と概ね一致することが分かった。また、拡張DLVO理論に関する定数の推算値は他の文献値と概ね一致しており、定数が妥当であることが確認された。実験では、エタノール溶液中の水初期濃度が高いと平均粒径は小さく、粒子への転化率と粒子個数密度は高くなり、幾何標準偏差は小さくなった。計算結果はこれらの実験結果を概ね表現した。粒径分布は、時間の経過に伴い、その分布幅を一定に保ちながら大きな粒径の方に移動した。計算は、粒径分布の幅、頻度、およびその経時変化を概ね表現することができた。さらに、粒径分布の経時変化から、反応初期は主に小さな粒子同士の凝集が起こり、ある程度反応が進行して大きな粒子が生成すると大きな粒子と小さな粒子の凝集が支配的になることを確認した。以上のように、本章で構築した数学モデルによって酸化チタン微粒子生成過程を表現できることがわかった。

#### 第4章 二段階原料供給法を用いた大粒径酸化チタン微粒子の連続合成

アルコキシド法では、単分散微粒子が生成する条件においては、粒径は通常サブミクロンメートルあるいはそれ以下である。また、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの微粒子の合成においては、金属アルコキシドの加水分解反応が速いため、単分散微粒子を得るためには金属アルコキシドに対する水の濃度比を1:3程度という低い値にする必要がある。この場合には未反応の金属アルコキシドがアルコール溶液中に残った状態、すなわち転化率が100%に満たない状態で反応が平衡に達する。この反応が停止したアルコール溶液に水を再添加すると加水分解反応は再び進行し、粒子成長によって粒径がさらに増大すると考えられる。本章では、第2章で構築したスラグ流式流通管型反応器を2段設置して反応物の一つである水を2段階で供給することのできる微粒子連続合成プロセスを構築した。第1段反応器から流出した粒子懸濁液には未反応のチタニウムエトキシドが含まれているので、第2段反応器の入口にて水濃度の高いエタノール溶液を供給して反応を再び進行させ、大粒径かつ単分散である微粒子の連続合成を試みた。

2段スラグ流式流通管型反応器プロセスを用いると、第2段反応器から得られる微粒子は、第1段に比べて平均粒径が増大し、かつ微粒子の単分散性は損なわれなかった。この2段プロセスで得られた微粒子は、同じ長さの1段反応器プロセスで得られた微粒子より粒径が大きく、2段階原料供給法が大粒径単分散微粒子の連続合成に有効であることが示された。第1段反応器への水供給量が少ないと幾何標準偏差は単分散性の目安となる1.2を上回るが、水を再供給した後の第2段反応器出口では1.2以下とすることができた。第2段への水の再供給量を増加させると、平均粒径は増大し、幾何標準偏差は減少した。さらに、粒子への転化率も増大しており、結果として2段階原料供給法は原料を有効利用していると言える。また、従来の1段反応器を用いた場合には多分散となる高い水濃度条件においても、水を2段階で供給すると単分散微粒子を得ることが分かった。そして、第1段反応器への水の供給量を少なくすると粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の微粒子を、水の供給量を多くすると粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるが幾何標準偏差が1.1以下の非常に単分散性の良い微粒子を、それぞれ合成することができ、各々の反応器への水の供給量を調製することで粒径および幾何標準偏差の制御が可能であることを明らかにした。また、第3章で構築した数学モデルを、第2段反応器内の微粒子生長過程に適用したところ、本プロセス内での平均粒径、転化率、幾何標準偏差、および粒子個数密度の経時変化、ならびにこれらの性状に及ぼす水再供給量の影響を概ね表現することができた。また粒径分布についてもモデルによって表現することができた。

#### 第5章 総括

前章までの内容を各章ごとにまとめ、本論文を総括した。

## 審査結果の要旨

金属酸化物微粒子はファインセラミックス用原料など種々の分野での使用が期待されており、いずれの用途においても粒径の揃った、すなわち単分散なものが要求されている。液相沈殿法を用いると単分散微粒子を合成できることが知られているが、従来の研究は球形単分散微粒子の生成条件を回分反応器を用いて実験的に検討するものが大半で、連続プロセスに関する研究は僅少である。

著者は、単分散金属酸化物微粒子の合成を可能とする新規な連続プロセスを開発し、その装置内での微粒子の核発生と成長プロセスに関する数学モデルを構築して反応条件と粒径および単分散性との関係の定量的な検討を行い、さらに大粒径かつ単分散な微粒子を合成する連続プロセスを構築した。本論文はこれらの成果をまとめたもので、全編5章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、アルコキシド法による酸化チタン微粒子合成反応を対象として、単分散微粒子の合成を可能とする連続プロセスを構築し、その有効性を検討している。本プロセスの特徴であるスラグ流は、流通管型反応器に窒素ガスを注入して流れを小体積に分割することによって、管内の軸方向混合を防ぐものである。このスラグ流を用いて、溶液の管内滞在時間、すなわち微粒子の反応時間を同一にした結果、回分式で得られる微粒子と同等の単分散をもつ微粒子の連続合成を実現している。

第3章では、個数収支式に基づいて酸化チタン微粒子の核発生と成長に関する数学モデルを構築している。このモデルでは、決まった数の核に相当する体積を粒子の構成単位と考え、この体積ごとに個数収支式を立てて式の数を減少させることにより計算を簡略化している。モデルによる計算値を実験値にフィッティングした結果は、平均粒径、粒子への転化率、粒子個数密度、幾何標準偏差の時間変化を概ね表現した。また、従来のモデルでは困難であった粒径分布の表現も可能となった。

第4章では、第2章で開発したスラグ流式反応器を2つ直列に接続したプロセスを構築している。このプロセスを用いると、水を段階的に供給して反応を段階的に進行させることによって、大粒径かつ単分散な微粒子の連続合成が可能となった。また、第3章で構築した数学モデルは、水を再供給した後の本プロセス内での微粒子生長プロセスを概ね表現し得た。そして、第1段、第2段反応器への水の供給量を任意に変更することによって、従来の1段原料供給法よりも広い粒径範囲で粒径および単分散性の制御を可能とした。

第5章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文は、単分散微粒子の連続合成を可能とするプロセスを開発し、本プロセス内での微粒子生長過程を数学モデルによって明らかにすると共に、微粒子の生長を段階的に行わせるプロセスに改良して生成微粒子粒径範囲の拡大かつ単分散性の向上を可能としたものであり、化学工学ならびに微粒子製造工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。